

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1919-1920

N° 16

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACÉTONE ANISIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 1920

PAR

Émilien LE BRAZIDEC

Pharmacien de 1^{re} classe,
Ancien interne des Hôpitaux de Paris.

JURY { MM. BÉHAL, Président.
DELEPINE, Professeur.
SOMMELET, Agrégé.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1920

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1919-1920

N° 16

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACÉTONE ANISIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)



Présentée et soutenue le

1920

PAR

Émilien LE BRAZIDEC

Pharmacien de 1^{re} classe,
Ancien interne des Hôpitaux de Paris.

JURY { MM. BÉHAL, Président.
DELEPINE, Professeur.
SOMMELET, Agrégé.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1920

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1919-1920

N° 16

SUR QUELQUES DÉRIVÉS

DE

L'ACÉTONE ANISIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1920

PAR

Émilien LE BRAZIDEC

Pharmacien de 1^{re} classe,
Ancien interne des Hôpitaux de Paris.

JURY { MM. BÉHAL, Président.
DELEPINE, Professeur.
SOMMELET, Agrégé.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

4, RUE CASSETTE, 4

1920

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, Doyen, ✱, ☉ I.
BOURQUELOT, Assesseur, ✱, ☉ I.
G. DURENT, Secrétaire, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, C. ✱, ☉ I Botanique générale.
Membre de l'Institut.
VILLIERS, ✱, ☉ I Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✱, ☉ I Pharmacie galénique.
Membre de l'Institut.
H. GAUTIER, ✱, ☉ I Chimie minérale.
RADAIS, ✱, ☉ I Cryptogamie.
BÉHAL, C. ✱, ☉ I Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☉ I Matière médicale.
COUTIÈRE, ✱, ☉ I Zoologie.
BERTHELOT, ☉ I Physique.
Membre de l'Institut.
GRIMBERT, ✱, ☉ I Chimie biologique.
LEBEAU, ✱, ☉ I Pharmacie chimique.
DELÉPINE, ✱, ☉ I Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, ☉ I Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. ✱, ☉ I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O. ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS :

MM. TASSILLY, ✱, ☉ I., Minéralogie.
Marc HONNORAT, ✱, ☉ I., Législation et déontologie pharmaceutiques.
GUÉRIN, ☉ I., Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BOUGAULT, ☉ I.	MM. LUTZ, ☉ I.
SOMMELET, ☉ I.	GORIS, ✱, ☉ I.
DAMIENS.	LAUNOY.
TASSILLY, ✱, ☉ I.	HÉRISSEY, ✱, ☉ I.
GUÉRIN, ☉ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☉ I Chimie générale.
COUSIN, ☉ I Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I Micrographie.
LEROUX, ☉ I Physique.
DEVAL, ☉ I Microbiologie.
JAVILLIER, ✱, ☉ I Travaux généraux de 4^e année.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, ✱, ☉ I.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, ☉ I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. BÉHAL

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage respectueux.

A MONSIEUR M. TIFFENEAU

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE
PHARMACIEN DE L'HÔPITAL BOUCICAUT

Témoignage de reconnaissance et d'entier dévouement.

A MES PARENTS

Témoignage de ma profonde affection.

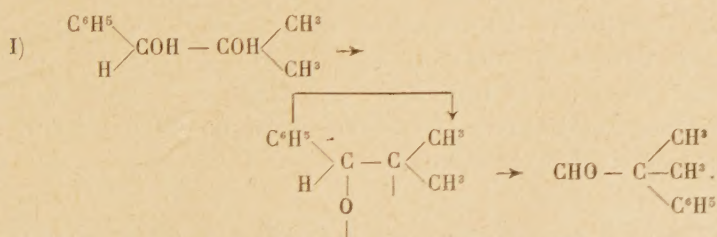
SUR QUELQUES DÉRIVÉS

DE L'ACÉTONE ANISIQUE

INTRODUCTION

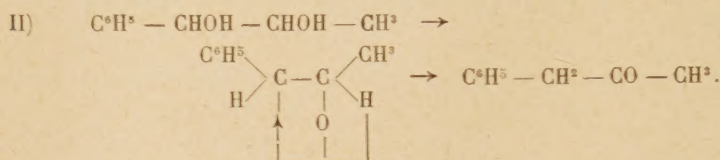
La question de la déshydratation des α -glycols est des plus importantes, non seulement pour l'étude des transpositions moléculaires qui se produisent dans certains cas, mais encore pour fixer le mécanisme toujours discuté de l'élimination de l'eau.

Tandis qu'en série grasse la déshydratation des α -glycols conduit toujours à des aldéhydes ou à des acétones sans transposition, il n'en est plus de même en série aromatique où cette déshydratation peut entraîner ou non la migration phénylique suivant que l'oxhydrile qui s'élimine est ou non le plus éloigné de ce radical migrateur. C'est ainsi que dans les glycols où le phényle est au voisinage de l'oxhydrile résistant, il y a migration du radical aromatique, celui-ci émigrant plus facilement que l'hydrogène :



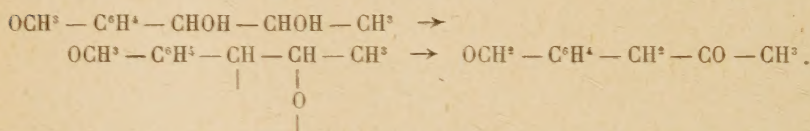
Au contraire, dans le glycol suivant où l'oxhydrile éliminé est voisin du phényle, c'est seulement au voisinage du carbone sup-

portant l'oxhydrile résistant que vont se trouver les éléments migrateurs, CH^3 et H, et ce dernier l'emportant sur le méthyle, il n'y a pas transposition :



On voit ainsi toute l'importance que présentent dans l'étude de la déshydratation des α -glycols la détermination précise de celui des oxhydriles qui s'élimine et la nature exacte du produit de la réaction.

La question de la déshydratation du glycol de l'anéthol présentait à cet égard un grand intérêt. Balbiano⁽¹⁾ avait en effet prétendu que ce glycol se déshydrate avec formation d'aldéhyde *p*-méthoxyphénylpropionique (*p*-méthoxydihydrocinnamique). Mais MM. Tiffeneau et Daufresne⁽²⁾ montrèrent que le produit formé dans cette réaction est bien l'acétone anisique et que la déshydratation en question s'effectue suivant le même mécanisme que pour le phénylméthylglycol rappelé ci-dessus (II).



Les preuves apportées par MM. Tiffeneau et Daufresne étaient déjà très convaincantes puisque l'oxydation de cette cétone par AgOH leur avait fourni de l'acide anisique, tandis que dans les mêmes conditions l'aldéhyde méthoxyphénylpropionique de l'essence d'estragon avait donné à Daufresne⁽³⁾ l'acide correspondant; de plus, le traitement par l'iode et la potasse avait transformé régulièrement l'acétone anisique en iodoforme et acide méthoxyphénylacétique.

1. BALBIANO et PAOLINI : *Gaz. chim. ital.*, t. 36, I, p. 291; BALBIANO : *Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5], t. 46, I, 291; t. 47, II, p. 259.

2. TIFFENEAU et DAUFRESNE : *C. R. Ac. Sc.*, t. 144 (1907), p. 1354.

3. DAUFRESNE : *C. R. Ac. Sc.*, t. 145 (1907), p. 875.

C'est pour compléter ces démonstrations déjà très probantes que j'avais entrepris ce travail quelques années avant la guerre. J'ai ainsi étudié le produit de l'action de l'acide cyanhydrique et des magnésiens sur l'acétone anisique. Au cours de ces recherches, le produit de la déshydratation du glycol de l'anéthol fut reconnu par Balbiano lui-même comme constitué exclusivement par l'acétone anisique. Mon travail d'identification devenait donc inutile.

Je fus alors amené à orienter mon travail vers un problème un peu différent, mais se rattachant à la série de l'acétone anisique. En faisant agir le chlorure de benzylmagnésium sur cette acétone, on obtient un alcool tertiaire :



dans lequel la déshydratation peut s'effectuer dans trois directions différentes avec formation des corps suivants :

- I) $\text{OCH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}^3) - \text{CH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5;$
- II) $\text{OCH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{C}(\text{CH}^3) = \text{CH} - \text{C}^6\text{H}^5;$
- III) $\text{OCH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{C}(\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^5) = \text{CH}^2.$

En réalité, le composé III est peu probable, mais pour les deux autres dérivés possibles, on pouvait se demander s'ils se formeraient l'un et l'autre, et dans le cas contraire quel serait celui des deux isomères formé.

Le composé éthylénique obtenu n'ayant fourni à l'oxydation permanganique que de l'acide anisique, j'en ai conclu que la déshydratation a lieu sinon en totalité, du moins en grande partie aux dépens de l'hydrogène du groupement méthoxybenzylique, c'est-à-dire du groupement le plus substitué, et cette conclusion paraît conforme aux résultats déjà obtenus dans d'autres séries par divers chercheurs.

PLAN

Chapitre premier. — Déméthylation de la *p*-méthoxyphénylacétone.

- § 1. — Préparation et propriétés de la *p*-méthoxyphénylacétone.
- § 2. — *p*-oxyphénylacétone. Préparation. Propriétés. Semicarbazone.

Chapitre II. — Action de l'acide cyanhydrique sur la *p*-méthoxyphénylacétone.

- § 1. — Préparation du nitrile de l'acide *p*-méthoxyphényl, méthyl₂ol,propanoïque.
- § 2. — Amide de l'acide *p*-méthoxyphényl, méthyl₂ol,propanoïque. Préparation. Propriétés.
- § 3. — Acide *p*-méthoxyphényl, méthyl₂ol,propanoïque (méthoxybenzyl- α -lactique). Préparation. Propriétés.

Chapitre III. — Action des organomagnésiens sur la *p*-méthoxyphénylacétone.

- § 1. — Action de l'iodure de méthylmagnésium. — *p*-méthoxyphényl, méthyl₂propène_{1,2}. Préparation. Propriétés. Oxydation permanganique avec formation d'acide anisique.
Hydrogénation. *p*-méthoxyphényl, méthyl₂propane.
- § 2. — Action du chlorure de benzylmagnésium. — *p*-méthoxyphényl, méthyl₂phényl,propanol₂. Préparation. Propriétés.
p-méthoxyphényl, méthyl₂phényl₂propène_{1,2}. Préparation. Propriétés. Oxydation chromique.

Conclusions.

Avant de commencer l'exposé de ces recherches, je prie M. le professeur Béhal, qui me fait le grand honneur d'accepter la présidence de ma thèse, de bien vouloir agréer l'hommage de mes sentiments respectueux et reconnaissants.

Il m'est aussi particulièrement agréable de pouvoir remercier ici mon maître, M. le professeur Tiffeneau, qui a bien voulu m'indiquer ce sujet et me prodiguer ses conseils et ses encouragements.

Je lui garde une profonde reconnaissance et une très vive affection.

CHAPITRE PREMIER

Déméthylation de la *p*-méthoxyphénylacétone *p*-oxyphénylacétone.

Avant d'entreprendre l'étude des dérivés de l'acétone anisique, j'examinerai dans un premier paragraphe la préparation de cette cétone à partir du glycol de l'anéthol. Mais je dois rappeler tout d'abord que cette cétone a été isolée par Bouchardat et Tardy en 1896 de l'essence d'anis de Russie ⁽¹⁾ et que sa synthèse a été réalisée en 1901 par MM. Béhal et Tiffeneau par transposition de l'iodhydrine du méthylanisylglycol ⁽²⁾. Depuis, cette cétone a été également obtenue par Mannich et Jacobsohn par isomérisation de l'oxyde d'éthylène correspondant ⁽³⁾.

§ 1. — PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE LA *p*-MÉTHOXYPHÉNYLACÉTONE.



Cette acétone a été préparée par Balbiano à partir du glycol de l'anéthol obtenu lui-même par action prolongée à froid de l'acétate mercurique en solution aqueuse sur l'anéthol. La réaction demande plusieurs mois. Le glycol obtenu à l'état cristallisé est déshydraté par l'acide sulfurique à 20 %. L'acétone formée est

1. BOUCHARDAT et TARDY : *B. Soc. chim. France*, t. 15 (1896), p. 614; TARDY, *id.*, t. 27 (1902), p. 100.

2. BÉHAL et TIFFENEAU : *B. Soc. chim. France*, t. 25 (1901), p. 275.

3. MANNICH et JACOBSON : *D. Chem. Ges.*, t. 43 (1910), p. 191.

purifiée par sa combinaison bisulfite que l'on décompose par le carbonate de soude.

L'acétone anisique est une huile légèrement colorée en jaune, de saveur anisée, de densité $D_4^{20} = 1,0814$; elle bout à 139° sous 13 mm.

J'ai, d'autre part, essayé sans succès de préparer la *p*-méthoxyphénylacétone par un mode de formation signalé par M. Tiffeneau⁽¹⁾ pour la phénylacétone.

M. Tiffeneau a montré que, par simple évaporation de l'éther au sein duquel il est préparé, le dérivé magnésien de la chlorhydrine du méthylphénylglycol élimine $MgBr^2 + MgCl^2$ et se transforme en phénylacétone :



J'ai de même obtenu par action du bromoanisylmagnésium sur la chloracétone le dérivé magnésien de la chlorhydrine du *p*-méthoxyphénylméthylglycol. L'évaporation de l'éther ne m'a donné aucun produit combinable au bisulfite, et par conséquent pas d'acétone anisique.

§ 2. — DÉMÉTHYLATION DE LA *p*-MÉTHOXYPHÉNYLACÉTONE.

p-Oxyphénylacétone



J'ai appliqué à l'éther méthylique de ce phénol la méthode de déméthylation donnée par Størmer : action de l'acide bromhydrique sur l'éther méthylique en solution dans l'acide acétique.

Préparation. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on dissout 18 grammes de *p*-méthoxyphénylacétone dans 180 cm³ d'acide acétique cristallisable. On ajoute 36 cm³ d'acide bromhydrique de densité 1,48 et l'on chauffe à feu nu pendant deux heures. Il y a intérêt à ne pas prolonger le chauffage plus longtemps, la chaleur détériorant le phénol formé. La liqueur est alors étendue d'eau et neutralisée par la lessive de soude. Au cours de la neutralisation, le phénol se précipite, puis se dissout

1. M. TIFFENEAU : *C. R. Acad. Sc.*, t. CXL, p. 1458.

dans un excès d'alcali. La liqueur alcaline est d'abord lavée à l'éther qui élimine l'anisylacétone non transformée, puis traitée par un courant de gaz carbonique qui met le phénol en liberté. On épuise à l'éther. L'éther est séché sur le sulfate de soude et distillé. On purifie le produit par rectification dans le vide.

Propriétés. — La *p*-oxyphénylpropanone cristallise par refroidissement à -23° dans le chlorure de méthyle en fines aiguilles incolores fondant à $+35^{\circ}\text{S}$. Ces cristaux sont très solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, le chloroforme et l'éther acétique; insolubles dans l'éther de pétrole. Ils présentent une faible odeur phénolique. Ils restent très longtemps en surfusion. La densité du liquide à 20° est :

$$D_{20} = 1.1159.$$

La *p*-oxyphénylacétone donne une coloration violette avec le perchlorure de fer en solution étendue. La coloration obtenue est violet-noir si l'on verse le perchlorure de fer dans la solution alcoolique de phénol, violet clair en opérant inversement. Ce phénol réduit le nitrate d'argent ammoniacal, surtout à chaud. Il donne une combinaison bisulfite cristallisée.

Semicarbazone de la p-oxyphénylpropanone. — On l'obtient en ajoutant à la *p*-oxyphénylpropanone dissoute dans l'alcool une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en proportion moléculaire. Par agitation, la semicarbazone précipite. On la purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Elle fond à 213° .

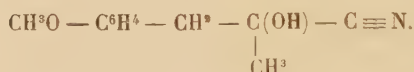
Dosage de l'azote. — Substance, 0,1064. V, 18°C ; T, 14° ; H, 759^{mm} .

Soit en centièmes : N $\%$ 19,81; calculé pour $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$, N $\%$ = 20,28.

CHAPITRE II

Action de l'acide cyanhydrique sur la p. méthoxyphénylpropanone.

§ 1. — PRÉPARATION DU NITRILE DE L'ACIDE P. MÉTHOXYPHÉNYL, MÉTHYL, OL, PROPANOÏQUE

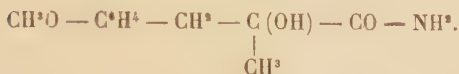


L'acide cyanhydrique peut se combiner directement à la p. méthoxyphénylpropanone, mais j'ai préféré réaliser cette combinaison en faisant réagir le cyanure de potassium sur la combinaison bisulfite de la p. méthoxyphénylpropanone.

Préparation. — On dissout à froid d'une part, dans 200 cm³ d'eau, 53 grammes ($\frac{1}{2}$ de molécule) de combinaison bisulfite de p. méthoxyphénylpropanone; d'autre part, dans 50 cm³ d'eau 45 grammes (2 grammes en excès de la proportion théorique) de cyanure de potassium. On fait tomber peu à peu et en agitant la combinaison bisulfite dissoute dans la solution de KCN. Le mélange prend une réaction alcaline et il s'en sépare une huile plus dense. On laisse la réaction s'achever pendant la nuit. On épuise à l'éther. Les éthers sont lavés à l'eau, séchés et évaporés. Ils abandonnent le nitrile sous la forme d'une huile qui n'a pu être distillée sans décomposition, même dans un vide de 20 mm.

On obtient ainsi 20 grammes de produit correspondant à 50 % du rendement théorique.

§ 2. — AMIDE DE L'ACIDE P. MÉTHOXYPHÉNYL,
MÉTHYL₂ OL₂ PROPANOÏQUE.



Préparation. — Au nitrile impur provenant de l'opération précédente on ajoute la quantité théorique d'eau et on fait passer un courant lent de gaz HCl dans le mélange. La masse s'échauffe et sa température monte à 75-80° en même temps que l'huile s'épaissit et devient noire. Après refroidissement on dissout dans l'éther. Les éthers sont ensuite traités par une solution alcaline qui s'empare de l'amide tandis que le nitrile non transformé reste dans l'éther. Les liqueurs alcalines acidulées par SO_3H^2 dilué abandonnent l'amide sous la forme d'une poudre blanche. On la purifie par cristallisation dans l'alcool.

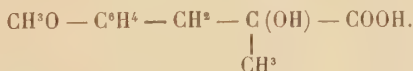
Propriétés. — L'amide de l'acide p. méthoxyphényl, méthyl₂ ol₂ propanoïque se présente sous la forme de fines aiguilles soyeuses blanches. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, et dans le sulfure de carbone.

Après cristallisation dans l'alcool, elle fond à 179°.

Dosage de l'azote. — Substance, 0,126; V, 6^{cc}8; T, 17°; H, 760^{mm};

Soit en centièmes : N %, 6,21; calculé pour $\text{C}^6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$: N %, 6,69.

§ 3. — ACIDE P. MÉTHOXYPHÉNYL, MÉTHYL₂ OL₂ PROPANOÏQUE
(MÉTHOXYBENZYL α LACTIQUE)



Nous venons de voir que l'action de l'acide chlorhydrique gazeux en présence de la quantité théorique d'eau sur le nitrile ne conduit pas à l'acide correspondant. Il faut pour cela l'hydrolyser plus complètement en chauffant avec de l'acide chlorhydrique aqueux au bain-marie.

Préparation. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on introduit : nitrile 15 grammes, eau 30 cm³, acide chlorhydrique pur 30 cm³, et on chauffe pendant quatre heures au bain-marie. Puis on évapore à siccité dans une capsule de porcelaine pour chasser HCl en excès. Le résidu est épuisé par l'éther, il reste dans la capsule du chlorhydrate d'ammoniaque insoluble. La solution étherée est lavée avec une solution aqueuse à $\frac{1}{10}$ de CO²Na² qui s'empare de l'acide. Celle-ci est lavée à l'éther, puis acidifiée par SO⁴H² dilué et enfin épuisée par l'éther. Ces derniers éthers laissent un résidu huileux qui, distillé dans le vide, donne l'acide bouillant à 185° sous 13 mm.

Cet acide cristallise par refroidissement; on le purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Propriétés. — L'acide p. méthoxyphényl, méthyl, ol, propa-noïque cristallise en fines aiguilles soyeuses incolores. Il fond à 84° et est facilement soluble dans l'alcool et le sulfure de carbone.

Analyse. — Substance : O, 1525; H²O, 0,0945; CO², 0,3492;

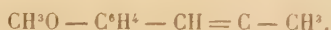
Soit en centièmes : C $\frac{\circ}{\circ}$, 62,45; H $\frac{\circ}{\circ}$, 6,93; calculé pour C¹¹H¹⁴O⁴ : C $\frac{\circ}{\circ}$, 62,85; H $\frac{\circ}{\circ}$, 6,66.

CHAPITRE III

Action des organomagnésiens sur la p-méthoxyphénylpropanone.

§ 1. — ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM

p-MÉTHOXYPHÉNYL₁MÉTHYL₂PROPÈNE₁₋₂.



L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la *p*-méthoxyphénylpropanone, telle que je l'ai effectuée, conduit au *p*-méthoxyphénylméthylpropène. Théoriquement on devrait obtenir l'alcool tertiaire correspondant *p*-méthoxyphényl₁ méthyl₂ propanol₂; mais celui-ci se déshydrate en partie pendant la réaction, en partie pendant la distillation dans le vide et n'a pu être isolé.

Préparation. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome on place 4 gr. 80 de tournure de magnésium et 30 cm³ environ d'éther anhydre et on fait tomber goutte à goutte de l'iodure de méthyl₂ 28 grammes, étendu de son volume d'éther anhydre. On achève la réaction par un léger chauffage au bain-marie. Après refroidissement on fait arriver goutte à goutte la cétone, 32 grammes, dissoute dans son volume d'éther absolu. La réaction terminée, on décompose le magnésien en le versant sur de la glace pilée. On ajoute de l'acide sulfurique dilué pour dissoudre la magnésie formée. On décante le liquide éthéré, on le lave au bisulfite de soude, puis au carbonate de soude à 1/10 et enfin à l'eau. On sèche sur le sulfate de

soude et on évapore. Le résidu 21 grammes, est constitué par du carbinol impur.

Ce carbinol se déshydrate partiellement par une première distillation dans le vide; la déshydratation est complétée par une seconde distillation sous pression ordinaire. Le produit passe, faiblement coloré en jaune, entre 232° et 236°. Comme il pourrait être constitué par un mélange des deux carbures isomères:



je l'ai soumis à un chauffage avec la potasse alcoolique pendant vingt-quatre heures, afin d'isomériser le produit II. On ajoute alors un peu d'eau, on distille l'alcool et après refroidissement on épuise deux fois à l'éther. Les éthers distillés donnent 20 grammes de *p*-méthoxyphénylméthyl-2-propène_{1,2} bouillant à 118° sous 15 millimètres.

Autre procédé de préparation. — L'action de l'aldéhyde isobutylique sur le bromoanisylmagnésium conduit également au *p*-méthoxyphénylméthylpropène_{1,2}. Comme le *p*-méthoxyphényldiméthylcarbinol dans le cas précédent, l'alcool secondaire *p*-méthoxyphénylméthylpropanol₁, d'abord formé se déshydrate par distillation dans le vide. Le mode opératoire est analogue à celui exposé précédemment. Toutefois il faut signaler que dans cette réaction il se forme à côté du *p*-méthoxyphénylméthylpropanol un dimère solide peu soluble dans l'éther, ce qui abaisse beaucoup les rendements.

30 grammes d'aldéhyde ont fourni 20 grammes de carbure passant à 120-122 sous 18 millimètres.

Propriétés. — Le *p*-méthoxyphénylméthylpropène_{1,2} est un liquide incolore d'odeur aromatique faible, de saveur légèrement sucrée rappelant celle de l'anis, mais moins forte et moins agréable;

$$D = 1.0089.$$

Il fixe facilement la quantité théorique de brome en donnant un dibromure liquide: il décolore le permanganate de potasse.

Ce carbure a déjà été préparé par Klages⁽¹⁾ qui le décrit sous

1. KLAGES : *D. Chem. Ges.*, t. 37 (1904), p. 4000.

le nom d'isobuténylanisol et l'obtient en appliquant la réaction de Perkin à l'aldéhyde anisique, c'est-à-dire en condensant celle-ci avec l'isobutyrate de soude. L'isobuténylanisol de Klages présente les constantes suivantes : éb. 118° sous 12 mm ; 123° sous 17 mm P. F. 8-9°. Ce produit n'est pas réductible par le sodium et l'alcool absolu alors que le nôtre se transforme ainsi en isobutylanisol. Peut-être l'isobuténylanisol de Klages a-t-il pour formule.



Oxydation du p-méthoxyphénylméthylpropène₁₋₂.

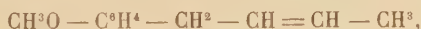
5 grammes de substance sont traités à froid par 360 cm³ d'une solution à 1 % de permanganate de potasse. La décoloration est rapide et complète. On filtre. On lave le précipité de bioxyde à l'eau bouillante. Les eaux mères sont lavées à l'éther pour enlever le produit non attaqué. On acidule par l'acide sulfurique étendu et on épuise à l'éther. Celui-ci laisse après évaporation de l'acide anisique fondant à 180°.

Cette oxydation nous fixe en même temps sur la composition du p-méthoxyphénylméthylpropène et sur celle de la cétone dont il dérive.

L'aldéhyde



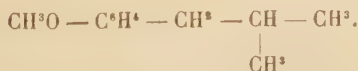
aurait conduit en effet au p-méthoxyphénylbutène₁₋₁,



dont l'oxydation permanganique aurait donné comme celle de l'estragol l'acide méthoxyphénylacétique.

Hydrogénation du p-méthoxyphénylméthylpropène₁₋₂.

P. méthoxyphénylméthylpropane :



On l'obtient en hydrogénant le p-méthoxyphénylméthylpropène par le sodium et l'alcool absolu.

Préparation. — Dans un ballon surmonté d'un bon réfrigé-

rant on dissout 8 grammes de *p*-méthoxyphénylméthyl₂ propène_{1,2} dans 300 cm³ d'alcool absolu. On y fait tomber en plusieurs fois 23 grammes de sodium divisé en petits fragments. On chauffe à la fin de la réaction jusqu'à disparition complète du sodium. On distille l'alcool. Le résidu, étendu de 500 cm³ d'eau, est épuisé à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau et décantée.

Pour détruire la petite quantité de corps non saturé qui aurait pu subsister, on la verse peu à peu dans 500 cm³ d'une solution de MnO⁴K à 1 % contenant des fragments de glace. On agite le tout pendant vingt à trente minutes. On décolore l'excès de permanganate par quelques gouttes de bisulfite et on décante une dernière fois la solution étherée qui est évaporée et distillée.

On obtient ainsi 5 grammes de *p*-méthoxyphénylméthyl₂ propane bouillant à 123-125° sous 15 millimètres.

C'est un liquide incolore de saveur faiblement anisée. Il a pour densité à 0°

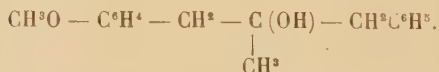
$$D_0 = 0,9887.$$

Analyse. — Substance : 0,1683; CO², 0,4982; H²O, 0,1406;

Soit en centièmes : C % 80,73, H %, 9,27; calculé pour C¹¹H¹⁶O : C % 80,48, H %, 9,75.

§ 2. — ACTION DU CHLORURE DE BENZYL MAGNÉSIUM SUR LA P. MÉTHOXYPHÉNYLPROPANONE.

P. MÉTHOXYPHÉNYL₁MÉTHYL₂PHÉNYL₃PROPANOL₂.

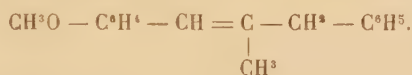


Préparation. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on introduit 4 gr. 80 de magnésium et 50 cm³ d'éther anhydre. On fait alors tomber peu à peu le chlorure de benzyle (26 grammes) dissous dans son poids d'éther sec après avoir amorcé la réaction avec un peu d'iode. La réaction terminée, on fait couler goutte à goutte la méthoxyphénylacétone (32 grammes) dissoute dans son volume d'éther

sec. Le complexe magnésien se prend en masse après refroidissement. On le décompose en le versant sur de la glace pilée et on dissout par de l'acide sulfurique dilué la magnésie formée. Le liquide éthéré est décanté, puis lavé au bisulfite de soude, au carbonate de soude et enfin à l'eau. Après évaporation, le résidu est entraîné à la vapeur d'eau qui élimine les petites quantités de dibenzyle formé dans la réaction. On reprend par l'éther les parties non entraînées. Ces éthers séchés sur le sulfate de soude et évaporés laissent un résidu de 40 grammes que l'on purifie par distillation dans le vide. On recueille la portion 225°-230° sous 15 millimètres qui constitue l'alcool cherché.

Propriétés. — L'anisyl,phényl,méthyl,propanol₂ est un liquide visqueux insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Il bout à 228° sous 15 millimètres.

P. méthoxyphényl,méthyl,phényl,propène_{1,2} :



La déshydratation du *p*-méthoxyphényl,phényl,méthyl propanol₂ conduit au *p*-méthoxyphényl,méthyl,phényl,propène_{1,2}. J'ai réalisé cette déshydratation par l'anhydride acétique en présence de traces d'acide sulfurique.

Préparation. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on met 20 grammes de carbinol que l'on dissout dans 20 cm³ d'anhydride acétique, et l'on ajoute une goutte d'acide sulfurique pur. Le mélange brunit immédiatement. On achève la réaction par un chauffage de deux heures au bain-marie bouillant. Le produit est versé dans 500 cm³ d'eau. On laisse en contact pendant une douzaine d'heures pour assurer la décomposition de l'anhydride acétique. On épuise à l'éther. La solution éthérée est lavée au carbonate de soude, séchée et distillée.

On purifie le produit par distillation dans le vide.

Propriétés. — Le *p*-méthoxyphényl,méthyl,phényl,propène_{1,2} est un liquide incolore d'odeur faible et peu persistante, de saveur légèrement anisée. Sa densité à 0° est

$$D_0 = 1,0551.$$

Il fixe le brome en quantité théorique et donne un dibromure liquide; il décolore le $\text{MnO} \cdot \text{K}$. Il bout à 206° sous 12 millimètres.

Analyse. — Substance : 0,2079; CO_2 , 0,6583; H_2O , 0,1452;

Soit en centièmes : C $\frac{\circ}{\circ}$, 86,35, H $\frac{\circ}{\circ}$, 7,76, calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$: C $\frac{\circ}{\circ}$, 85,71, H $\frac{\circ}{\circ}$, 7,56.

*Oxydation du p -méthoxyphényl₁méthyl₂
phényl₃propène_{1,2}.*

J'ai réalisé cette oxydation par l'anhydride chromique en solution dans l'acide acétique. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on dissout 10 grammes de p -méthoxyphényl₁méthyl₂phényl₃propène dans 10 cm³ d'acide acétique. On ajoute par petites fractions 60 grammes de solution au dixième de CrO_3 dans l'acide acétique en ayant soin d'attendre avant chaque nouvelle addition la réduction de la fraction précédente. On achève en chauffant quelques minutes à l'ébullition.

Après épuisement des liquides par l'éther et évaporation des éthers d'épuisement on obtient un résidu cristallisé abondant fondant à 178° et constitué par de l'acide anisique presque pur. La phénylacétone, qui devrait théoriquement résulter de l'autre fragment de la chaîne, n'a pu être retrouvée. Ce résultat montre toutefois que la déshydratation du p -méthoxyphényl₁phényl₃méthyl₂propanol₂ porte sur le carbone voisin du groupe anisyle. C'est donc bien le p -méthoxyphényl₁méthyl₂phényl₃propène_{1,2} qui se forme dans cette réaction. Son isomère le p -méthoxyphényl₁méthyl₂phényl₃propène_{1,3} donnerait en effet de l'acide benzoïque.

CONCLUSIONS

Le produit de déshydratation du glycol de l'anéthol par les agents acides est bien l'acétone anisique. Cette cétone peut être facilement déméthylée par HBr. Il y a formation de *p*-oxyphényl-acétone cristallisée susceptible de donner une semicarbazone.

L'acide cyanhydrique fournit une cyanhydrine que HCl transforme en amide et en acide-alcool correspondant.

Les dérivés organomagnésiens réagissent sur l'acétone anisique pour former des alcools tertiaires qui perdent plus ou moins facilement H₂O en donnant des éthers phénoliques à fonction éthylénique hydrogénables par le sodium et l'alcool absolu. Cette déshydratation a lieu aux dépens de l'oxhydrile tertiaire et de l'atome d'hydrogène du radical le plus substitué.

Les corps nouveaux préparés dans ce travail sont :

La *p*-oxyphénylpropanone et sa semicarbazone;

Le nitrile de l'acide *p*-méthoxyphényl₁méthyl₂ol₃propanoïque;

L'amide de l'acide *p*-méthoxyphényl₁méthyl₂ol₃propanoïque;

L'acide *p*-méthoxyphényl₁méthyl₂ol₃propanoïque;

Le *p*-méthoxyphényl₁méthyl₂propène_{1,3};

Le *p*-méthoxyphényl₁méthyl₂propane;

Le *p*-méthoxyphényl₁méthyl₂phényl₃propanol₃;

Le *p*-méthoxyphényl₁méthyl₂phényl₃propène_{2,3}.

Vu : bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

A. BÉHAL.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-recteur de l'Académie de Paris,

Vu :

P. APPELL.

Le Doyen de la Faculté,

H. GAUTIER.

